

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-241927

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 11-264377 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1999 (72)Inventor : OZEKI TOMOYUKI
TOTANI ICHIZO

(30)Priority

Priority number : 10376156 Priority date : 21.12.1998 Priority country : JP

(54) HEAT DEVELOPABLE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat developable material having good preservability as a coated bulky product and an enhanced silver tone.

SOLUTION: The heat developable material has flaky silver salt of an organic acid, a reducing agent for silver ions and a binder on at least one side of the substrate and the NH₄⁺ content of all layers on the same side as the side with a layer containing those is 0.06-3.4 mmol, preferably 0.55-2.8 mmol per 1 m² substrate. The alkali metal ion content of all layers on the same side is preferably 0.05-3.6 mmol per 1 m² substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-241927

(P 2 0 0 0 - 2 4 1 9 2 7 A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターコード (参考)

G03C 1/498

G03C 1/498

2H123

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全25頁)

(21) 出願番号 特願平11-264377

(22) 出願日 平成11年9月17日(1999.9.17)

(31) 優先権主張番号 特願平10-376156

(32) 優先日 平成10年12月21日(1998.12.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大関 智之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 戸谷 市三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB23 AB28 BA00 BA03

BA12 BB00 BB04 BB11 CB00

CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像材料

(57) 【要約】

【課題】 塗布バルク品の保存性が良く、銀色調を向上させた熱現像材料を提供する。

【解決手段】 りん片状の有機酸銀塩を有機銀塩として用い、支持体に対し、りん片状の有機酸銀塩を含有する層と同一面側の層に所定量(全層の合計量として)のN H₄⁺またはアルカリ金属イオンを含有させた熱現像材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層の NH_4^+ 含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.06 \sim 3.4\text{mmol}$ であることを特徴とする熱現像材料。

【請求項2】 前記 NH_4^+ 含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.55 \sim 2.8\text{mmol}$ である請求項1の熱現像材料。

【請求項3】 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層のアルカリ金属イオン含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.05 \sim 3.6\text{mmol}$ であることを特徴とする熱現像材料。

【請求項4】 前記アルカリ金属イオン含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.59 \sim 3.0\text{mmol}$ である請求項3の熱現像材料。

【請求項5】 前記アルカリ金属イオンが Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ である請求項3または4の熱現像材料。

【請求項6】 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層のアルカリ金属イオンと NH_4^+ の含有量の比がモル比として、 $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.01 \sim 3.0$ であることを特徴とする熱現像材料。

【請求項7】 $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.1 \sim 2.0$ である請求項6の熱現像材料。

【請求項8】 $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.5 \sim 5$ である請求項7の熱現像材料。

【請求項9】 前記有機酸銀塩を含む層が、溶媒の30重量%以上が水である塗布液を塗布し、乾燥して形成され、この層の主バインダーが 25°C 60%RHの平衡含水率2重量%以下のポリマーである請求項1～8のいずれかの熱現像材料。

【請求項10】 支持体に対して、前記有機酸銀塩を含む層と同一面側に、感光性ハロゲン化銀を含む請求項1～9のいずれかの熱現像材料。

【請求項11】 支持体に対して、前記有機酸銀塩を含む層と同一面側に、前記層を含む2層以上の構成層を有し、この2層以上の構成層を同時に塗布する請求項1～10の熱現像材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱現像材料に関するものであり、特に銀色調に優れた熱現像材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱現像材料は既に古くから提案されており、例えば、米国特許3152904号、同34570

75号の各明細書およびB.シェリー(Shely)による

「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば 80°C 以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。

【0003】ところで、通常、熱現像材料は、塗布後、バルク品として加工出荷されるまで保存される。その際、塗布バルク品の保存性が悪く、保存性が改良されることが望まれる。また、銀画像の色味が熱現像温度によって変化しないことが望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、熱現像材料、なかでも熱現像感光材料において、塗布バルク品の保存性が良く、銀色調を向上させることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この課題は下記手段によって達成された。

(1) 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層の NH_4^+ 含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.06 \sim 3.4\text{mmol}$ であることを特徴とする熱現像材料。

(2) 前記 NH_4^+ 含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.55 \sim 2.8\text{mmol}$ である上記(1)の熱現像材料。

(3) 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層のアルカリ金属イオン含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.05 \sim 3.6\text{mmol}$ であることを特徴とする熱現像材料。

(4) 前記アルカリ金属イオン含有量が支持体 1m^2 当たりの塗布量で $0.59 \sim 3.0\text{mmol}$ である上記(3)の熱現像材料。

(5) 前記アルカリ金属イオンが Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ である上記(3)または(4)の熱現像材料。

(6) 支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤およびバインダーを有し、これらを含む層と同一面側の全層のアルカリ金属イオンと NH_4^+ の含有量の比がモル比として、

$(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.01 \sim 30$ であることを特徴とする熱現像材料。

(7) $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.1 \sim 20$ である上記(6)の熱現像材料。

(8) $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.5 \sim 5$ である上記(7)の熱現像材料。

(9) 前記有機酸銀塩を含有する層が、溶媒の30重量%以上が水である塗布液を塗布し、乾燥して形成され、この層の主バインダーが25℃60%RHの平衡含水率2重量%以下のポリマーである上記(1)～(8)のい

10 ずれかの熱現像材料。

(10) 支持体に対して、前記有機酸銀塩を含有する層と同一面側に、感光性ハロゲン化銀を含有する上記(1)～(9)のいずれかの熱現像材料。

(11) 支持体に対して、前記有機酸銀塩を含有する層と同一面側に、前記層を含む2層以上の構成層を有し、この2層以上の構成層を同時に塗布する上記(1)～(10)の熱現像材料。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。20 本発明の熱現像材料は、支持体の少なくとも一方の面側に、りん片状の有機酸銀塩と銀イオンのための還元剤とバインダーとを有し、支持体に対し、これらの成分を含有する層と同一面側の全層が NH_4^+ を支持体1 m^2 当たりの塗布量で0.06～3.4 mmol 含有するか、あるいはアルカリ金属イオンを0.05～3.6 mmol 含有する。このようにりん片状の有機酸銀塩と所定量の NH_4^+ またはアルカリ金属イオンとを用いることによって、熱現像条件による銀色調の差が少なく、いずれの熱現像条件によっても良好な銀色調が得られ、かつ塗布バルク品の保存による写真性能の変動が少ない熱現像材料が得られ30 る。これに対し、針状の有機酸銀塩を用いると、保存性および銀色調のいずれの点においても悪化してしまう。一方、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンの量が上記範囲より少なくなると、銀色調の点の改善がみられず、保存性も十分ではない。また、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンの量が上記範囲より多くなると保存性が悪くなる。

【0007】さらに、 NH_4^+ とアルカリ金属イオンを両方含有することも好ましい銀色調と保存性が得られ、その比としては、 $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン})$ 40 が0.1～20である。アルカリ金属イオンとしては Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ が好ましい。

【0008】本発明において NH_4^+ 、アルカリ金属イオンを含有させるには NH_4OH 、水酸化アルカリ金属イオン(例えば LiOH 、 NaOH 、 KOH)などアルカリ液で添加しても良いし、酸と塩を形成した形で添加しても良いし、ほかの写真性有用物質と塩を形成して添加しても良い。

【0009】これらは、支持体の有機酸銀含有層と同一面側の層の塗布液中に添加される。アルカリ液で添加す

るときは0.1～40重量%溶液であることが好ましい。また塩等で添加する場合は溶液、粉末、固体微粒子分散物などとしてもよい。

【0010】これらの添加量は NH_4^+ が0.06～3.4 mmol/m^2 、好ましくは0.55～2.8 mmol/m^2 であり、アルカリ金属イオンが0.05～3.6 mmol/m^2 、好ましくは0.59～2.9 mmol/m^2 である。これらは、通常、 NH_4^+ のみ、あるいはアルカリ金属イオンのみで用いてもよいが、 NH_4^+ とアルカリ金属イオンとを併用することが好ましく、この場合の合計添加量は0.11～7.0 mmol/m^2 、好ましくは1.14～6.4 mmol/m^2 である。この場合のモル比としては、 $(\text{NH}_4^+)/(\text{アルカリ金属イオン}) = 0.01 \sim 30$ 、好ましくは0.1～20、より好ましくは0.5～5である。

【0011】添加層は、有機酸銀含有層、感光性層、中間層、保護層などが挙げられ、いずれの層に添加してもよく、又、2層以上にわたって添加してもよい。又、後で述べられる感光性層の主バインダーに添加して感光性層に添加されることも好ましく、あるいは後で述べられる色調調整剤として用いられるジカルボン酸の塩として添加されることも好ましい。

【0012】本発明の熱現像材料は、有機酸銀塩を含有する層(画像記録層)の主バインダーとして、環境面で好ましいとされる溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いた水系塗布が可能であり、かつ良好な写真性能を得る上で好ましい25℃60%RHの平衡含水率2重量%以下のポリマーを用いることが好ましい。そして、この層と同一面側に感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層を有する熱現像材料であることが好ましく、特に、有機酸銀塩含有層に感光性ハロゲン化銀を含有することが好ましい。また、有機酸銀塩含有層(好ましくは感光性層)は、この層と同一面側にある中間層や保護層等の構成層の主バインダーに親水性バインダーを用いて、これらの層と同時に塗布することが製造上好ましい。

【0013】本発明に用いられる非感光性の有機酸銀塩はりん片状であり、感光性層または非感光性層に含有することが好ましい。銀塩を形成する有機酸は、長鎖の脂肪酸が好ましい。脂肪酸の炭素原子数は、10乃至30であることが好ましく、15乃至25であることがさらに好ましい。有機銀塩錯体を用いてもよい。錯体の配位子は、銀イオンに対する総安定度定数を4.0乃至10.0の範囲で有することが好ましい。有機銀塩については、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)誌17029号および同29963号に記載がある。

【0014】有機銀塩の例には、脂肪酸(例、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸)の銀塩、カルボキシアルキルチオ尿素(例、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿

素)の銀塩、アルデヒド(例、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド)とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体、芳香族カルボン酸(例、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸)の銀塩、チオエン類(例、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)の銀塩または銀錯体、窒素酸(例、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール、1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール)の銀塩または銀錯体、サッカリンの銀塩、5-クロロサリチルアルドキシムの銀塩およびメルカプチド類の銀塩が含まれる。

【0015】これらのなかから、本発明ではりん片状の有機酸銀塩を用い、有機銀塩としてはりん片状の有機酸銀塩のみを用いる方が好ましいが、全体量の30wt%以下の範囲で、こうした有機酸銀塩以外の上記有機銀塩を併用することもできる。有機酸銀塩としては脂肪酸銀が好ましい。また、特にベヘン酸銀を92モル%以上含有する有機酸銀塩が好ましく、ベヘン酸銀が最も好ましい。有機酸銀塩は、銀量として0.05g/m²以上3g/m²以下で用いることが好ましく、0.3g/m²以上2g/m²以下で用いることがさらに好ましい。

【0016】本発明では、りん片状の有機酸銀塩を用いるが、りん片状については、次のようにして判断する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

【0017】このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均) ≥ 1.5の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは3.0 ≥ x(平均) ≥ 1.5、より好ましくは2.0 ≥ x(平均) ≥ 2.0である。因みに針状とは1 ≤ x(平均) < 1.5である。

【0018】りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができ。aの平均は0.01μm以上0.23μmが好ましく0.1μm以上0.20μm以下がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0019】りん片状の有機酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる(反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添

加する工程を含む。)際に、反応容器内の液(好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第3アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合においても水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。)と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃以上85℃以下とする方法で製造されることが好ましい。このような温度差を有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にて維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。

【0020】この水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液における水溶性銀塩濃度としては、0.03mol/リットル以上6.5mol/リットル以下が好ましく、より好ましくは、0.1mol/リットル以上5mol/リットル以下であり、この水溶液のpHとしては2以上6以下が好ましく、より好ましくはpH3.5以上6以下である。

【0021】また、炭素数4~6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その水溶液の温度としては0℃以上50℃以下が好ましく、5℃以上30℃以下がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5℃以上15℃以下が最も好ましい。

【0022】有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸1molに対し3mol%以上50mol%以下であり、好ましくは3mol%以上30mol%以下である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

【0023】また、有機酸銀塩の要求される特性によりpHを調節することができる。pH調節のためには、任意の酸やアルカリを使用することができる。

【0024】さらに、本発明に用いる水溶性銀塩を含む水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、あるいは反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号に記載のような、水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号記載のような無機過酸化物、特開昭51-78319号記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号記

載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

【0025】本発明の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液としては、液の均一性を得るため炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3%以上70%以下であり、好ましくは5%以上50%以下である。

【0026】本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、7wt%以上50wt%以下であり、好ましくは、7wt%以上45wt%以下であり、さらに好ましくは、10wt%以上40wt%以下である。

【0027】本発明の反応容器に添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で50℃以上90℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上85℃以下がより好ましく、65℃以上85℃以下が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

【0028】本発明の有機酸銀塩は、i)水溶性銀塩を含む水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、またはii)水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30vol%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50～75vol%が同時に添加されることである。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の溶液を先行させる方が好ましい。

【0029】いずれの場合においても、反応容器中の液（前述のように先行して添加された水溶性銀塩の水溶液または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、後述のようにあらかじめ反応容器中に入れられている溶媒をいう。）の温度は、好ましくは5℃以上75℃以下、より好ましくは5℃以上60℃以下、最も好ましくは10℃以上50℃以下である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロール

されることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0030】本発明において、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、20℃以上85℃以下が好ましく、より好ましくは30℃以上80℃以下である。この場合有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。

【0031】これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。

【0032】反応容器中には、あらかじめ溶媒を含有させておいてもよく、あらかじめ入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。

【0033】本発明の有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0034】本発明の有機酸銀塩調製法において、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは300μS/cm以下、より好ましくは100μS/cm以下、最も好ましくは60μS/cm以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常5μS/cm程度である。

【0035】さらに、熱現像材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20wt%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。

【0036】有機酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、

ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0037】本発明に用いることのできる有機酸銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。本発明の方法で得られた有機酸銀塩の水分散物を高圧・高速流に変換した後、圧力降下させる再分散法を用いることが好ましい。

【0038】さらに、分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1mol に対し 0.1mol% 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0039】本発明において、上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p 357~403)、「化学工学の進歩 第24集」(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、楨書店、p 184~185)、特開昭59-49832号、米国特許4533254号、特開平8-137044号、特開平8-238848号、特開平2-261525号、特開平1-94933号等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0040】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる「キャビテーション力」、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には100~600kg/cm²、流速は数m~30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対し、近年さらに高圧での分散が可能となる装置が開発されて来ており、その代表例としてマイクロフルイダイザー(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社)、ナノマイザー(特殊機化工業(株))などが挙げられる。

【0041】本発明の有機酸銀塩においては、流速、圧

力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が900~3000kg/cm²の範囲が好ましく、さらに流速が300m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が1500~3000kg/cm²の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1~10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1~3回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5℃~90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5℃~80℃の範囲、特に5℃~65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500~3000kg/cm²の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5~10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0042】有機酸銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0043】分散助剤は、分散前に有機酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀塩粉末またはウェットケーキと

しても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0044】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0045】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0046】本発明の有機酸銀塩の調製法にて調製された有機酸銀塩は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。

【0047】本発明において好ましく用いられる還元剤としては、フェニドン、ヒドロキノン類、カテコールおよびヒンダードフェノールが好ましい。還元剤について

は、米国特許3770448号、同3773512号、同3593863号、同4460681号の各明細書、およびリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 誌17029号、同29963号に記載がある。

【0048】還元剤の例には、アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例、2-ヒドロキシ-ピペリジノ-2-シクロヘキセノン）、N-ヒドロキシ尿素誘導体（例、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）、アルデヒドまたはケトンのヒドラゾン類（例、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）、ホスファ-アミドフェノール類、ホスファ-アミドアニリン類、ポリヒドロキシベンゼン類（例、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、2,5-ジヒドロキシフェニルメチルスルホン）、スルホヒドロキサム酸類（例、ベンゼンスルホヒドロキサム酸）、スルホンアミドアニリン類（例、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン）、2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン）、テトラヒドロキノキサリン類（例、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）、アミドオキシニン類、アジン類（例、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類）とアスコルビン酸との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンとの組み合わせ、リダクトン、ヒドラジン、ヒドロキサム酸類、アジン類とスルホンアミドフェノール類との組み合わせ、 α -シアノフェニル酢酸誘導体、ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体との組み合わせ、5-ピラゾロン類、スルホンアミドフェノール類、2-フェニリンダン-1,3-ジオン、クロマン、1,4-ジヒドロピリジン類（例、

2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン）、ビスフェノール類（例、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシ-m-トリ)メシトール、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体および3-ピラゾリドン類が含まれる。

【0049】還元剤の前駆体として機能するアミノレダクトン類のエステル（例、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）を還元剤として用いてもよい。

【0050】特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノールである。

【0051】還元剤の添加量は0.01~5.0 g/m²であることが好ましく、0.1~3.0 g/m²であることがより好ましい。

【0052】本発明における熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀（触媒活性量の光触媒）を含む感光性層と非感光性層とを有することが好ましい。感光性層は、さらにバインダー（一般に合成ポリマー）を含有し、本発明のりん片状の有機酸銀塩を含むことが好ましい。更にヒドラジン化合物（超硬調化剤）や色調調整剤（銀の色調を制御する）を含むことが好ましい。複数の感光性層を設けてもよい。例えば、階調の調節を目的として、高感度感光性層と低感度感光性層とを熱現像感光材料に設けることができる。高感度感光性層と低感度感光性層との配列の順序は、低感度感光性層を下（支持体側）に配置しても、高感度感光性層を下に配置してもよい。

【0053】非感光性層は、染料を含む層、すなわちフィルター層やハレーション防止層に加えて、表面保護層のような別の機能層として設けてもよい。

【0054】熱現像感光材料の支持体としては、紙、ポリエチレンを被覆した紙、ポリプロピレンを被覆した紙、羊皮紙、布、金属（例、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛）のシートまたは薄膜、ガラス、金属（例、クロム合金、スチール、銀、金、白金）で被覆したガラスおよびプラスチックフィルムが用いられる。好ましくは、透明プラスチックフィルムで、支持体の用いられるプラスチックの例には、ポリアルキルメタクリレート（例、ポリメチルメタクリレート）、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート：PET）、ポリビニルアセタール、ポリアミド（例、ナイロン）およびセルロースエステル（例、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）が含まれる。支持体としては、特に90~190 μm の厚さのものが好ましく、より好ましくは150~185 μm である。

【0055】支持体を、ポリマーで被覆してもよい。ポ

リマーの例には、ポリ塩化ビニリデン、アクリル酸系ポリマー（例、ポリアクリロニトリル、メチルアクリレート）不飽和ジカルボン酸（例、イタコン酸、アクリル酸）のポリマー、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリルアミドが含まれる。コポリマーを用いてもよい。ポリマーで被覆する代わりに、ポリマーを含む下塗り層を設けてもよい。

【0056】ハロゲン化銀としては、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀および塩ヨウ臭化銀のいずれも用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0057】ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは0.001μm以上0.04μm以下であり、好ましくは0.005μm以上0.04μm以下である。なお、本発明におけるハロゲン化銀粒子の粒子サイズは電子顕微鏡を用い、投影面積から円相当径を出し、平均した値を粒径とする。

【0058】ハロゲン化銀の添加量は、感材1㎡当たりの塗布量で示して、0.03～0.6g/㎡であることが好ましく、0.05～0.4g/㎡であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/㎡であることが最も好ましい。

【0059】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。具体的には、ハロゲン化銀は、ハロゲン化銀乳剤として硝酸銀と可溶性ハロゲン塩との反応により調製する。なお、銀石鹼とハロゲンイオンとを反応させ、銀石鹼の石鹼部をハロゲン変換して調製してもよい。また、銀石鹼の形成時にハロゲンイオンを添加してもよい。

【0060】ハロゲン化銀は、一般に分光増感して使用する。分光増感色素については、特開昭60-140335号、同63-159841号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号の各公報、米国特許4639414号、同4740455号、同4741966号、同4751175号、同4835096号の各明細書に記載がある。

【0061】感光性層および非感光性層は、バインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、一般に無色の透明または半透明のポリマーが用いられる。

【0062】本発明の効果は、感光性層が溶媒の30wt%

以上が水である塗布液を用いて塗布し乾燥して形成される場合に、さらに感光性層の主バインダー（感光性層の全バインダーの70wt%以上、好ましくは80wt%以上）が水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2wt%以下のポリマーラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0063】ここでいう本発明の感光性層の主バインダー（以下、本発明のポリマーということあり）が可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70wt%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0064】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0065】本発明でいう「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

【0066】25℃60%RHにおける平衡含水率＝ $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$ (wt%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0067】本発明のポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2wt%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01wt%以上1.5wt%以下、さらに好ましくは0.02wt%以上1wt%以下が望ましい。

【0068】本発明のポリマーは、前述の水系溶媒に可溶または分散可能で25℃60%RHにおける平衡含水率が2wt%以下であれば特に制限はない。これらのポリマーのうち、水系溶媒に分散可能なポリマーは特に好ましい。

【0069】分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。

【0070】本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂（例えばSB R樹脂）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも

よいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0071】本発明のポリマーとしてはこれらのポリマーが水系分散媒に分散したものである。ここで水系とは、組成の30wt%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0072】好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値はwt%、分子量は数平均分子量である。

【0073】P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)- のラテックス (分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス (分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス (分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)- のラテックス (分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)- のラテックス (分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)- のラテックス (分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)- のラテックス (分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス (分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)- のラテックス (分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MMA(5)-のラテックス (分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)- のラテックス (分子量12000)

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000)

P-13;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000)

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA ; メチルメタクリレート、EA ; エチルアクリレート、MAA ; メタクリル酸、2EHA ; 2-エチルヘキシルアクリレート、St ; スチレン、Bu ; ブタジエン、AA ; アクリル酸、DVB ; ジビニルベンゼン、VC ; 塩化ビニル、AN ; アクリロニトリル、VDC ; 塩化ビニリデン、Et ; エチレン、IA ; イタコン酸。

【0074】以上に記載したポリマーは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635, 46583, 4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、Nipol Lx811、814、821、820、857 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学 (株) 製) など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx416、410、438C、2507 (以上日本ゼオン (株) 製) など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576 (以上日本ゼオン (株) 製) など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513 (以上旭化成工業 (株) 製) など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120、SA100 (以上三井石油化学 (株) 製) などを挙げることができる。

【0075】これらのポリマーはポリマーラテックスとして単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0076】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99wt%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0077】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416、等が挙げられる。

【0078】本発明の感光材料の感光性層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は感光性層の全バインダーの30wt%以下、より好ましくは20wt%以下が好ましい。

【0079】本発明の感光性層は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましいが、感光性層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0080】また、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0081】本発明の感光性層の全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。本発明の感光性層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0082】本発明において感光材料の感光性層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を30wt%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水のほか、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5 などがある（数値はwt%）。

【0083】感光性層または非感光性層は、さらに超硬調化剤を含むことが好ましい。熱現像感光材料を印刷用写真の分野で用いる場合、網点による連続階調画像や線画像の再現が重要である。超硬調化剤を使用することで、網点画像や線画像の再現性を改善することができる。超硬調化剤としては、ヒドラジン化合物、四級アンモニウム化合物あるいはアクリロニトリル化合物（米国特許5545515号明細書記載）が用いられる。ヒドラジン化合物が特に好ましい超硬調化剤である。

【0084】ヒドラジン化合物は、ヒドラジン（ H_2N-NH_2 ）とその水素原子の少なくとも一つを置換した化合物を含む。置換基は、脂肪族基、芳香族基または複素環基がヒドラジンの窒素原子に直結するか、あるいは脂肪族基、芳香族基または複素環基が連結基を介してヒドラジンの窒素原子に結合する。連結基の例には、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-POR-$ （Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基）、 $-CNH-$ およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0085】ヒドラジン化合物については、米国特許5464738号、同5496695号、同5512411号、同5536622号の各明細書、特公平6-77138号、同6-93082号、特開平6-230497号、同6-289520号、同6-313951号、同7-5610号、同7-77783号、同7-104426号の各公報に記載がある。

【0086】ヒドラジン化合物は、適当な有機溶媒に溶解して、感光性層の塗布液に添加することができる。有機溶媒の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびメチルセロソルブが含まれる。また、ヒドラジン化合物を油性（補助）溶媒に溶解した溶液を、塗布液中に乳化してもよい。油性（補助）溶媒の例には、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート、ジエチルフタレート、酢酸エチルおよびシクロヘキサノン

が含まれる。さらに、ヒドラジン化合物の固体分散物を塗布液に添加してもよい。ヒドラジン化合物の分散は、ボールミル、コロイドミル、マントンゴーリング、マイクロフルイダイザーや超音波分散機のような公知の分散機を用いて実施できる。

【0087】超硬調化剤の添加量は、ハロゲン化銀1モルに対して、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-1} モルであることが好ましく、 1×10^{-5} 乃至 5×10^{-3} モルであることがさらに好ましく、 2×10^{-5} 乃至 5×10^{-3} モルであることが最も好ましい。

【0088】超硬調化剤に加えて、硬調化促進剤を用いてもよい。硬調化促進剤の例には、アミン化合物（米国特許5545505号明細書記載）、ヒドロキサム酸（米国特許5545507号明細書記載）、アクリロニトリル類（米国特許5545507号明細書記載）およびヒドラジン化合物（米国特許5558983号明細書記載）が含まれる。

【0089】感光性層または非感光性層は、さらに、色調調整剤（色調剤）を含むことが好ましい。色調調整剤については、リサーチ・ディスクロージャー誌17029号に記載がある。

【0090】色調調整剤の例には、イミド類（例、フタルイミド）、環状イミド類（例、スクシンイミド）、ピラゾリン-5-オン類（例、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール）、キナゾリノン類（例、キナゾリン、2,4-チアゾリジンジオン）、ナフタールイミド類（例、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド）、コバルト錯体（例、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）、N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）、ブロックされたピラゾール類（例、N, N'ヘキサメチレン-1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、イソチウロニウム（isothiuronium）誘導体（例、1,8-（3,6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）と光漂白剤（例、2-（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾール）との組み合わせ、メロシアニン染料（例、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（benzothiazolinyliidene））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン（oxazolidinedione））、フタラジノン化合物およびその金属塩（例、フタラジノン、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン、8-メチルフタラジン）、フタラジノン化合物とスルフィン酸誘導体（例、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム）との組み合わせ、フタラジノン化合物とスルホン酸誘導体（例、p-トルエンスルホン酸ナトリウム）

との組み合わせ、フタラジンおよびその誘導体（例、フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-メチルフタラジン）、フタラジン類とフタル酸との組み合わせ、フタラジンまたはフタラジン付加物とジカルボン酸（好ましくは α -フェニレン酸）またはその無水物（例、マレイン酸無水物、フタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、テトラクロロフタル酸無水物）との組み合わせ、キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体、ベンズオキサジン-2,4-ジオン類（例、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン）、ピリミジン類、不斉-トリアジン類（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン）、テトラアザペンタレン誘導体（例、3,6-ジメロカプト-1,4-ジフェニル-1H、4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン）が含まれる。フタラジン類が特に好ましい。

【0091】色調調整剤は感光性層面に銀1モル当たり0.1~50モル%の量で含まれることが好ましく、0.5~20モル%含まれることが更に好ましい。

【0092】感光性層または非感光性層（好ましくは感光性層）に、カブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては、水銀化合物（米国特許3589903号明細書記載）よりも、非水銀化合物（米国特許3874946号、同4546075号、同4452885号、同4756999号、同5028523号、英国特許出願番号92221383.4号、同9300147.7号、同9311790.1号の各明細書、特開昭59-57234公報記載）を用いることが好ましい。

【0093】特に好ましいカブリ防止剤は、ハロゲン（F、Cl、Br、I）置換メチル基を有するヘテロ環化合物である。

【0094】本発明の熱現像材料、特に熱現像感光材料の保護層には、ポリビニルアルコール（PVA）を用いることが好ましく、その例としては以下の化合物がある。

【0095】完全けん化物としては、PVA-105 [ポリビニルアルコール（PVA）含有率94.0wt%以上、けん化度98.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5wt%以下、揮発分5.0wt%以下、粘度（4wt%、20℃）5.6 \pm 0.4CPS]、

PVA-110 [PVA含有率94.0wt%、けん化度98.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）11.0 \pm 0.8CPS]、

PVA-117 [PVA含有率94.0wt%、けん化度98.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）28.0 \pm 3.0CPS]、

PVA-117H [PVA含有率93.5wt%、けん化度99.6 \pm 0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）29.0 \pm 3.0CPS]、

PVA-120 [PVA含有率94.0wt%、けん化度98.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）39.5 \pm 4.5CPS]、

PVA-124 [PVA含有率94.0wt%、けん化度98.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）60.0 \pm 6.0CPS]、

PVA-124H [PVA含有率93.5wt%、けん化度99.6 \pm 0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）61.0 \pm 6.0CPS]、

PVA-CS [PVA含有率94.0wt%、けん化度97.5 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）27.5 \pm 3.0CPS]、

PVA-CST [PVA含有率94.0wt%、けん化度96.0 \pm 0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）27.0 \pm 3.0CPS]、

PVA-HC [PVA含有率90.0wt%、けん化度99.85モル%以上、酢酸ナトリウム含有率2.5wt%、揮発分8.5wt%、粘度（4wt%、20℃）25.0 \pm 3.5CPS]（以上、いずれもクラレ（株）製の商品名）など、部分けん化物としては、

PVA-203 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0 \pm 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）3.4 \pm 0.2CPS]、

PVA-204 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0 \pm 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）3.9 \pm 0.3CPS]、

PVA-205 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0 \pm 1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）5.0 \pm 0.4CPS]、

PVA-210 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0 \pm 1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）9.0 \pm 1.0CPS]、

PVA-217 [PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0 \pm 1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度（4wt%、20℃）22.5 \pm 2.0CPS]、

50 PVA-220 [PVA含有率94.0wt%、けん化度

88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)30.0±3.0CPS]、
 PVA-224[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)44.0±4.0CPS]、
 PVA-228[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)65.0±5.0CPS]、
 PVA-235[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)95.0±15.0CPS]、
 PVA-217EE[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)23.0±3.0CPS]、
 PVA-217E[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)23.0±3.0CPS]、
 PVA-220E[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)31.0±4.0CPS]、
 PVA-224E[PVA含有率94.0wt%、けん化度88.0±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)45.0±5.0CPS]、
 PVA-403[PVA含有率94.0wt%、けん化度80.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)3.1±0.3CPS]、
 PVA-405[PVA含有率94.0wt%、けん化度81.5±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)4.8±0.4CPS]、
 PVA-420[PVA含有率94.0wt%、けん化度79.5±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%]、
 PVA-613[PVA含有率94.0wt%、けん化度93.5±1.0モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%、揮発分5.0wt%、粘度(4wt%、20℃)16.5±2.0CPS]、
 L-8[PVA含有率96.0wt%、けん化度71.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0wt%(灰分)、揮発分3.0wt%、粘度(4wt%、20℃)5.4±0.4CPS](以上、いずれもクラレ(株)製の

商品名)などがある。

【0096】なお、上記の測定値はJISK-6726-1977に準じて求めたものである。

【0097】変性ポリビニルアルコールについては「ボール」長野浩一ら共著 高分子刊行会発行に記載のものが用いられる。カチオン、アニオン、-SH化合物、アルキルチオ化合物、シラノールによる変性がある。

【0098】このような変性ポリビニルアルコール(変性PVA)としては、CポリマーとしてC-118、C-318、C-318-2A、C-506(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HLポリマーとしてHL-12E、HL-1203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HMポリマーとしてHM-03、HM-N-03(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、KポリマーとしてKL-118、KL-318、KL-506、KM-118T、KM-618(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MポリマーとしてM-115(クラレ(株)製の商品名)、MPポリマーとしてMP-102、MP-202、MP-203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、RポリマーとしてR-1130、R-2105、R-2130(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、VポリマーとしてV-2250(クラレ(株)製の商品名)などがある。

【0099】保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3g/m²~4.0g/m²が好ましく、0.3g/m²~2.0g/m²がより好ましい。

【0100】本発明の熱現像材料、特に熱現像感光材料において保護層にはマツト剤を含有させることが好ましい。マツト剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マツト剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、

公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。

【0101】本発明の実施に際しては $2\mu\text{m}$ ～ $6\mu\text{m}$ の平均粒径のものをを用いるのが更に好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0102】なお、本発明におけるマット剤の粒子サイズは電子顕微鏡を用い、投影面積から円相当径を出し、平均した値を粒径とする。

【0103】マット剤の塗布量は、 $1\sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは、 $5\sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ であり、特に、 $4\mu\text{m}$ 以上の粒子が $5\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ あることが好ましい。

【0104】画像記録層面ないし感光性層面においてマット剤を含有する層としては、保護層が最適である。保護層は必要に応じて2層にすることができ、現像に関与する添加剤、膜面pH調節剤、帯電調整剤、紫外線吸収剤、滑り剤や、界面活性剤などを、添加する添加層を選ぶことにより、塗布性、製造適性と画質性能とが両立できるように設計することができる。最外保護層には、マット剤とともに、フッ素系界面活性剤を含むことが好ましい。フッ素系界面活性剤として具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

【0105】本発明においては最外保護層にマット剤を含有することが好ましい。

【0106】また、マット剤はバック層にも添加することができ、この場合はバック面側の最外層でない方が好ましい。

【0107】本発明の画像記録層（好ましくは感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著”THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0108】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソブレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0109】本発明における画像記録層もしくは画像記録層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。

【0110】本発明における画像記録層もしくは画像記録層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなうでもよいが、バック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上10000秒以下が好ましい。

【0111】熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0112】熱現像感光材料には、さらに界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等の各明細書を参考にすることができる。

【0113】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール（例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0114】本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基ブレイカーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（3）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（4）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けら

れる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0115】消色染料と塩基ブレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。本明細書において「層が消色染料と塩基ブレカーサーを含む」とは、『層』が複数である場合、すなわち複数の層が消色染料と塩基ブレカーサーとを別々に含む隣接層の場合も含まれる。

【0116】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許4199363号、西独特許公開25141274号、同2541230号、欧州特許公開029104号の各明細書および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開番号88/00723号明細書に記載がある。

【0117】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2乃至2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001乃至1g/m²程度である。好ましくは、0.005乃至0.8g/m²程度であり、特に好ましくは、0.01乃至0.2g/m²程度である。

【0118】なお、本発明に従い染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基ブレカーサーを併用してもよい。

【0119】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを有する層などを有してもよい。

【0120】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0121】本発明における熱現像材料、特に熱現像感

光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。同時に被覆する方法は好ましく用いられる。

【0122】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキシドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0123】熱現像感光材料は、画像露光後に加熱することで画像を形成する。この熱現像により、黒色の銀画像が形成される。画像露光は、レーザーを用いて実施することが好ましい。熱現像の加熱温度は、80乃至250℃であることが好ましく、100乃至200℃であることがさらに好ましい。加熱時間は一般に1秒乃至2分である。

【0124】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。

【0125】熱現像処理における加熱方式としては、例えば図1、2のような形態が挙げられる。

【0126】画像露光部に搬送された熱現像感光材料は、光ビーム走査されるレーザー光等によって露光され、熱現像感光材料上に潜像が形成された後、搬送ローラ等によって熱現像部18へ搬送される。その際、熱現

像感光材料は、塵埃除去ローラによって裏面および表面の塵埃が除去される。

【0127】図1に示しているように、熱現像部18は、熱現像感光材料を加熱することにより、熱現像を行って潜像を可視像とする部位であり、本発明は、この熱現像部18において、プレートヒータ120とこのプレートヒータ120に対向して配置した複数の押えローラ122とを有することを特徴とする。

【0128】プレートヒータ120は、その内部にニクロム線等の発熱体を平面状に敷設して収容した板状の加熱部材であり、熱現像感光材料の現像温度に維持される。また、このプレートヒータ120の表面には、摩擦抵抗を小さくしたり、耐磨耗性を付与する目的でフッ素樹脂をコーティングしたり、フッ素樹脂製のシートを貼着することが好ましい。

【0129】更に、熱現像感光材料は熱現像に際して加熱により揮発成分が蒸発し、それに伴って熱現像感光材料がプレートヒータ120から浮き上がり、熱現像感光材料とプレートヒータ120との接触が不均一になることがある。そこで、この蒸気を逃がすためにプレートヒータ120の表面に微小の凹凸を形成することも好ましい。

【0130】また、プレートヒータ120の両端部の放熱による温度低下を補償するために、両端部の温度を他の部分よりも高くなるように温度勾配を設けることが好ましい。

【0131】押えローラ122は、プレートヒータ120の一方の面に接して、または熱現像感光材料の厚み以下の間隔をもってプレートヒータ120の搬送方向全長に渡り所定のピッチで配設され、それらの押えローラ122とプレートヒータ120とによって熱現像感光材料搬送路を形成している。熱現像感光材料搬送路を熱現像感光材料の厚み以下の間隔をあけることにより、熱現像感光材料の座屈が防止できる。この熱現像感光材料搬送路の両端には、熱現像感光材料を熱現像部18に図示矢印方向から供給する供給ローラ対126と、熱現像後に図示矢印方向に熱現像感光材料を排出する排出ローラ対128とが配設されている。

【0132】また、押えローラ122のプレートヒータ120とは反対側に、保温のための保温カバー125を配設することが好ましい。

【0133】なお、熱現像感光材料が搬送される際に、熱現像感光材料の先端が押えローラ122に突き当たると、一瞬、熱現像感光材料が停止する。その時、各押えローラ122が等ピッチで離間している場合には、熱現像感光材料の同じ部分が各押えローラ122毎に停止してその部分がプレートヒータ120に長い時間押圧されることになり、結果として熱現像感光材料には、その幅方向に延びるスジ状の現像ムラを生じることにある。そこで、各押えローラ122のピッチを不均一にすること

が好ましい。

【0134】また、図2に示すように、各押えローラ122の包絡面を周面とする駆動ローラ130を各押えローラ122に接して設置し、駆動ローラ130が回転することにより各押えローラ122を回転させる構成とすることもできる。

【0135】なお、上記の説明において、プレートヒータ120は、熱伝導体からなるプレート部材と、このプレート部材の熱現像感光材料の加熱面とは反対側に熱源を配した構成も含むものとする。

【0136】熱現像材料が感光性ハロゲン化銀を含まないときの加熱現像は通常の方法による。

【0137】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例 1

《ハロゲン化銀粒子1の調製》蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液6.7ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、25℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液a1と臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液a1の全量を一定流量で1分間かけて添加した。(溶液b1は、コントロールダブルジェット法にて添加)その後3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらにベンゾイミダゾールの3wt%水溶液を33.6cc添加した。その後、再び溶液a1を蒸留水希釈して317.5ccにした溶液a2と、溶液b1に対して最終的に銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液b1の2倍の400ccまで蒸留水希釈した溶液b2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液a2を10分間かけて全量添加した。(溶液b2は、コントロールダブルジェット法で添加)その後2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0138】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.031 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の純臭化銀粒子である。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて85%と求められた。

【0139】上記乳剤を攪拌しながら45℃に昇温し、N,N'-ジヒドロキシ-N'',N'''-ジエチルメラミンの0.5wt%メタノール溶液を5ccとフェノキシエタノールの3.5wt%メ

タノール溶液5ccを加え、1分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに2分後分光増感色素1の固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀1モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに2分後テルル化合物を銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 1×10^{-3} モルとメルカプト化合物1を銀1モルに対して 1.1×10^{-3} モルを添加して温度を32℃に下げハロゲン化銀粒子1を作成した。

【0140】《ハロゲン化銀粒子2の調製》水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよび沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH 5.9、pAg8.2に調整し沃臭化銀粒子（沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ $0.005 \mu\text{m}$ 、投影面積変動係数8%、{100}面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。

【0141】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを 1.1×10^{-5} モル、 1.5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0142】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウ

ム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0143】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0144】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。

【0145】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0146】次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zイントラクションチャンバー使用）の圧力を1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をイントラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0147】《（比較用）針状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）43.8g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを79℃で攪拌しながら1N-NaOH水溶液117mlを55分かけて添加し240分反応させた。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-205）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0148】次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zイントラクションチャンバー使用）の圧力を1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘ

ン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は、平均値で $a=0.04\mu\text{m}$ 、 $b=0.04\mu\text{m}$ 、 $c=0.8\mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製 MasterSizerX にて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0149】(還元剤の25wt% 分散物の調製) 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン80g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt% 水溶液64g に水176gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径 $0.72\mu\text{m}$ であった。

【0150】(メルカプト化合物の10wt%メタノール溶液の調製) 3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール 10gをメタノール90gに溶解して使用した。

【0151】(メルカプト化合物の20wt% 分散物の調製) 3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt% 水溶液32g に水224gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mmのジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径 $0.67\mu\text{m}$ であった。

【0152】(有機ポリハロゲン化合物の30wt% 分散物の調製) トリプロモメチルフェニルスルホン44g と3-トリプロモメチルスルホニル-4-フェニル-5-トリデシル-1,2,4-トリアゾール44g とトリプロモメチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニルスルホン8g とトリイソプロピル- α -ナフタレンスルホン酸ナトリウム0.8gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt% 水溶液48g に水224gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mmのジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4 GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径 $0.74\mu\text{m}$ であった。

【0153】(フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液の調製) 6-イソプロピルフタラジン 10gをメタノール90gに溶解して使用した。

【0154】(顔料の20wt% 分散物の調製) C.I. Pigme

nt Blue 60を64g と花王(株)製デモールN を6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mmのジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4 GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0155】(SBR ラテックス40wt% の調製) 限外濾過(UF)精製したSBR ラテックスは以下のように得た。下記のSBR ラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が 1.5mS/cm になるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40wt% であった。

【0156】(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)平衡含水率(25℃60%RH)は0.6wt%、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45wt%、イオン伝導度 4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40wt%)を25℃にて測定)、pH 8.2

【0157】(乳剤層(感光性層)塗布液の調製) 上記で得た顔料の20wt% 分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、変性ポリビニルアルコールMP-203(クラレ(株)製)の20wt% 水溶液5g、上記25wt% 還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物30wt% 分散物11.5g、メルカプト化合物20wt%分散物3.1g、UF精製したSBR ラテックス40wt% を106g、フタラジン化合物の10wt%液8ml を添加し、有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子乳剤1を5gとハロゲン化銀粒子乳剤2を5g事前によく混合し、20分間攪拌したのち蒸留水10ccを加えて塗布直前にスタックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量 1.4g/m^2 となるように送液した。

【0158】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1 ローター)で85[mPa・s]であった。

【0159】レオメトリックスファーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0160】(乳剤面中間層塗布液の調製) ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt% 水溶液772g、表1~表5の添加量となるように、アルカリ液(NH_4^+ は NH_4OH の20wt%液、 Li^+ は LiOH の20wt%液、 Na^+ は NaOH の20wt%液を使用)、顔料の20wt%分散物0.5g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5wt% 液226gにエアロゾールOT

(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2mlを加えて中間層塗布液とし、10ml/m²になるように塗布した。

【0161】塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で21[mPa・s]であった。

【0162】(乳剤面保護層第1層塗布液の調製)イナートゼラチン80gを水に溶解し、顔料の20wt%分散物0.3g、フタル酸の10wt%メタノール溶液、4-メチルフタル酸の10wt%水溶液74ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5mlを加え、総量1000gになるように水を加えて乳剤面保護層第1層塗布液とし、30ml/m²になるように塗布した。

【0163】塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で17[mPa・s]であった。また、ゼラチンの代わりにポリビニルアルコールを用いた塗布液を調製した。

【0164】(乳剤面保護層第2層塗布液の調製)イナートゼラチン100gを水に溶解し、顔料の20wt%分散物0.2g、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を20ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.0μm)25g、フタル酸1.4g、4-メチルフタル酸1.6g、1Nの硫酸を44ml、4wt%のクロムみょうばんを445ml加え、総量2000gとなるように水を添加して乳剤面保護層第2層塗布液とし、20ml/m²になるように塗布した。

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗り塗布

(1-1) 下塗り層塗布

処方①(第1層)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	13ml
(固形分43wt%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	
8wt%水溶液	7ml
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム-1wt%水溶液	1.6ml
蒸留水	80ml

処方②(感光性層側第2層)

ゼラチン	0.9g
顔料の20wt%分散物	1g
メチルセルロース(メトロースSM15 置換度1.79~1.83)	0.1g
酢酸(濃度99wt%)	0.02ml
蒸留水	98ml

処方③(バック面側第2層)

SnO ₂ /Sb(9/1重量比、平均粒径0.25μm)	100mg/m ²
ゼラチン	77mg/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1mg/m ²
ジヘキシル-α-スルホサクシナートナトリウム	4mg/m ²

【0170】(下塗り支持体の作成)上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面そ

【0165】塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で9[mPa・s]であった。また、ゼラチンの代わりにポリビニルアルコールを用い、クロムみょうばんの代わりにホウ酸を用いた塗布液を調製した。

【0166】(PET支持体の作成)テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0167】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0168】(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0169】

れぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6ml/m²(片

面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥した。次いでこの片面(感光性層面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が9ml/m² になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が5ml/m² になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

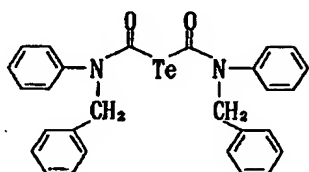
【0171】 (バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a) の調製) 塩基プレカーサー化合物(11) 64g、ジフェニルスルホン化合物(12) 28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN 10g を蒸留水 220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μm の、塩基プレカーサー化合物とジフェニルスルホン化合物との固体微粒子共分散液を得た。

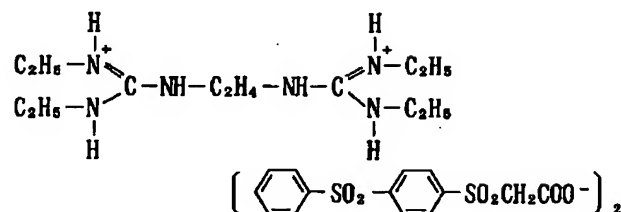
【0172】 (染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物(13) 9.6gおよびP-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305ml と混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μm の染料固体微粒子分散液を得た。

【0173】 (ハレーション防止層塗布液の調製) PVA-217 ; 17g、ポリアクリルアミド 9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a) 70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平

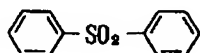
テルル化合物



塩基プレカーサー化合物(11)



化合物(12)



【0177】

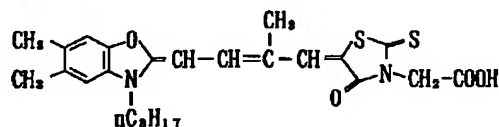
均粒子サイズ6.5 μm) 1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、着色染料化合物(14) 0.2g、H₂O を844ml 混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

【0174】 (バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、PVA-117 ; 50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、化合物(15) 30mg、C₈F₁₇SO₃K 32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₂H₅)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄-SO₃Na 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95) 8.8g、H₂O を950ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

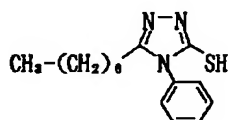
【0175】

【化1】

分光増感色素1



メルカプト化合物1

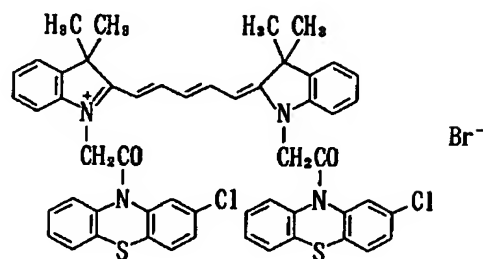


【0176】

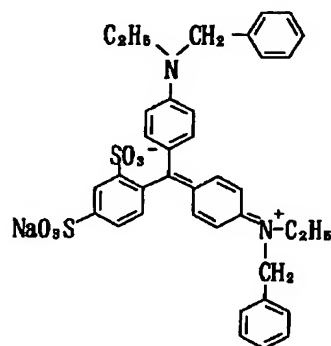
【化2】

【化3】

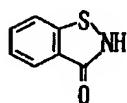
シアニン染料化合物(13)



青色染料化合物(14)



化合物(15)



【0178】《熱現像感光材料の作製》上記下塗りを実施したポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をPVA塗布量が 1g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。

【0179】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。

【0180】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa 低く設定した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを30秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。

【0181】（銀色調の評価）作成した熱現像感光材料の試料を660nm 発光の半導体レーザーを用い、高周波重畳をかけて縦マルチ化したレーザービームを用い、ステップワイズ階調露光した。その後、特開平11-133572号実施例の図1に記載のプレートヒータ方式の熱現像装置10で117℃、120℃、123℃の各温度でそれぞれ20秒の熱現像を行い、目視で熱現像条件による銀色調の差を大、中、小で評価し表1～5において銀色調差として示した。但し、金属メッシュと活性炭のフィルターを使い、臭いを消した。

大：温度条件による銀色調の差が大きく問題である。

中：温度条件による銀色調の差があるが許容内である。

小：温度条件による銀色調の差がなく良好である。

【0182】なお、熱現像温度120℃20秒の熱現像を行ったときの銀色調も下記のように目視で評価し、表5に銀色調として示した。

◎：純黒色の銀色調で好ましい。

○：純黒色からは若干ずれているが、良好。

△：マゼンタ味又はシアン味又はイエロー味が認められる程度で許容。

△×：マゼンタ味又はシアン味又はイエロー味が目立ち気になるが許容。

×：マゼンタ味又はシアン味又はイエロー味が強く問題。

【0183】（保存性の評価）作成した熱現像感光材料の試料を塗布バルク品のまま 35℃70%RH で 7 日間放置し、7 日間塗布バルク品のまま冷蔵保存した試料との Dmin 差を測定した。各試料に対し、660nm 発光の半導体レーザーを用い高周波重畳をかけないでステップワイズ階調露光をし、上記と同じ熱現像装置 10 で 120℃

20 秒の熱現像を行った。Dmin 差はマクベス濃度計の V 測定値の差として表した。

【0184】結果を表 1～5 に示す。表 1、4、5 には、保護層第 1 層、第 2 層ともゼラチンを主バインダーとした試料を示し、表 2、3 には PVA を主バインダーとした試料を示す。

【0185】

【表 1】

表 1（保護層第 1 層、第 2 層ともゼラチンの系）

試料No.	有機酸銀 の形状	添加量 (添加量:mmol/m ²)	塗布バルク品 保存性	銀色 調差
1 (比較例)	針状	—	0.47	大
2 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (0.28)	0.41	大
3 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (1.11)	0.38	大
4 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (2.11)	0.42	大
5 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (3.89)	0.51	大
6 (比較例)	りん片状	—	0.14	大
7 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (0.28)	0.08	中
8 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (1.11)	0.07	小
9 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (2.11)	0.08	小
10 (比較例)	りん片状	NH ₄ ⁺ (3.89)	0.18	小

【0186】

【表 2】

表 2（保護層第 1 層、第 2 層とも PVA の系）

試料No.	有機酸銀 の形状	添加量 (添加量:mmol/m ²)	塗布バルク品 保存性	銀色 調差
11 (比較例)	針状	—	0.46	大
12 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (0.28)	0.39	大
13 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (1.11)	0.38	大
14 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (2.11)	0.41	大
15 (比較例)	針状	NH ₄ ⁺ (3.89)	0.50	大
16 (比較例)	りん片状	—	0.13	大
17 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (0.28)	0.08	中
18 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (1.11)	0.07	小
19 (本発明)	りん片状	NH ₄ ⁺ (2.11)	0.07	小
20 (比較例)	りん片状	NH ₄ ⁺ (3.89)	0.17	小

【0187】

40 【表 3】

表 3 (保護層第 1 層、第 2 層とも PVA の系)

試料No.	有機酸銀 の形状	アルカリイオン (添加量: mmol/m ²)	塗布面積 保存性	品 銀色 調差
31 (比較例)	針状	—	0.47	大
32 (比較例)	針状	Li ⁺ (0.14)	0.42	大
33 (比較例)	針状	Li ⁺ (0.72)	0.39	大
34 (比較例)	針状	Li ⁺ (2.16)	0.44	大
35 (比較例)	針状	Li ⁺ (4.32)	0.54	大
36 (比較例)	りん片状	—	0.14	大
37 (本発明)	りん片状	Li ⁺ (0.14)	0.10	中
38 (本発明)	りん片状	Li ⁺ (0.72)	0.09	小
39 (本発明)	りん片状	Li ⁺ (2.16)	0.08	小
40 (比較例)	りん片状	Li ⁺ (4.32)	0.20	小

【0188】

【表 4】

表 4 (保護層第 1 層、第 2 層ともゼラチンの系)

試料No.	有機酸銀 の形状	アルカリイオン (添加量: mmol/m ²)	塗布面積 保存性	品 銀色 調差
41 (比較例)	針状	—	0.47	大
42 (比較例)	針状	Na ⁺ (0.12)	0.45	大
43 (比較例)	針状	Na ⁺ (0.82)	0.32	大
44 (比較例)	針状	Na ⁺ (1.64)	0.42	大
45 (比較例)	針状	Na ⁺ (5.22)	0.52	大
46 (本発明)	りん片状	—	0.14	大
47 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (0.12)	0.08	中
48 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (0.82)	0.05	小
49 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (1.64)	0.09	小
50 (比較例)	りん片状	Na ⁺ (5.22)	0.18	小

【0189】

【表 5】

表5 (保護層第1層、第2層ともゼラチンの系)

No.	有機酸銀の形状	NH ₄ ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺ /Na ⁺	塗布バツ品 保存性	銀色調差	銀色調
		添加量(mmol)	添加量(mmol)	モ比			
51 (比較例)	針状	1.58	—	∞	0.42	大	△*
52 (比較例)	針状	1.58	0.03	52.6	0.38	大	△
53 (比較例)	針状	1.58	0.12	13.2	0.45	大	○
54 (比較例)	針状	1.58	0.82	1.9	0.40	大	◎
55 (比較例)	針状	0.79	0.82	0.96	0.37	大	◎
56 (比較例)	針状	0.12	0.82	0.14	0.52	大	○
57 (比較例)	針状	0.03	0.82	0.04	0.61	大	△
58 (比較例)	針状	—	0.82	0	0.55	大	△*
59 (本発明)	りん片状	1.58	0	∞	0.07	小	△*
60 (本発明)	りん片状	1.58	0.03	52.6	0.08	小	△
61 (本発明)	りん片状	1.58	0.12	13.2	0.05	小	○
62 (本発明)	りん片状	1.58	0.82	1.9	0.04	小	◎
63 (本発明)	りん片状	0.79	0.82	0.96	0.03	小	◎
64 (本発明)	りん片状	0.12	0.82	0.14	0.07	小	○
65 (本発明)	りん片状	0.03	0.82	0.04	0.06	小	△
66 (本発明)	りん片状	0	0.82	0	0.07	小	△*

【0190】表1、2、3、4、5から本発明の効果は明らかである。また、本発明の試料は写真性能が良好であった。

【0191】実施例2

実施例1と同様に、但し乳剤層のSBRラテックスを精製しないで用いた。その結果から実施例1、2と同様の効果が得られることがわかった。

【0192】実施例3

実施例1と同様に、但し乳剤層をSBRラテックスの代わりに以下のラテックスLb1とLc1 (ともに平衡含水率2wt%未満) を用いて試料を作成した。実施例1と同じ効果が得られることからわかった。なお、平衡含水率はいずれも25℃60%RH下のものである。

【0193】(Lb1の合成) ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製TEM-V1000)にスチレン140g、蒸留水280g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製))4.44g、アクリル酸6gを入れ、窒素気流下で1時間攪拌した。その後2-エチルヘキシルアクリレート54gを添加し、70℃まで昇温した。次に過硫酸アンモニウム水溶液(5wt%)を20g添加し、そのまま10時間攪拌した。その後、反応容器の温度を室温まで下げてスチレン-アクリルラテックスを得た。このラテックスに1Nのアンモニア水溶液を添加してpHを7.5に調整した。

【0194】こうして平均粒径98nm、濃度42wt%のラテックス(Lb1)を得た。ポリマーの25℃60%RH下での平衡含水率は0.7wt%であった。

【0195】(Lc1の合成) ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製TEM-V1000)にメチルメタクリ

レート126g、蒸留水280g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製))8.2g、アクリル酸4gを入れ、窒素気流下で1時間攪拌した。その後エチルアクリレート70gを添加し、60℃まで昇温した。次に過硫酸カリウム水溶液(5wt%)を20g添加し、そのまま10時間攪拌した。その後、反応容器の温度を室温まで下げてアクリルラテックスを得た。このラテックスに1Nのアンモニア水溶液を添加してpHを7.5に調整した。

【0196】こうして平均粒径101nm、濃度44wt%のラテックス(Lc1)を得た。ポリマーの25℃60%RH下での平衡含水率は0.7wt%であった。

【0197】実施例4

実施例1～3で感光性ハロゲン化銀を抜いたサンプルを作成し、感熱方式のサーマルヘッドで100℃以上(最高230℃までの温度範囲)に加熱した。実施例1～3と同様の効果が得られることがわかった。

【0198】

【発明の効果】本発明により、塗布バルク品の保存性が良好となり、銀色調が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】プレートヒータ方式の熱現像部の横断面概略図である。

【図2】プレートヒータ方式の熱現像部の横断面概略図である。

【符号の説明】

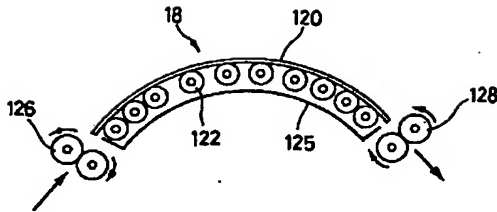
18 熱現像部

120 プレートヒータ

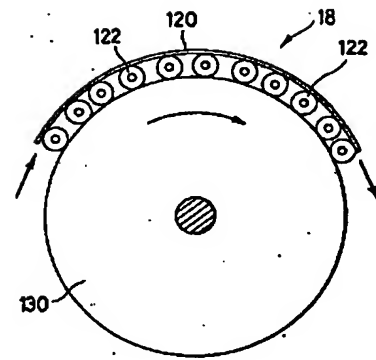
122 押えローラ

130 駆動ローラ

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 12 月 21 日（1999. 12. 21）

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正内容】

【0137】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例 1

《ハロゲン化銀粒子 1 の調製》蒸留水 1421cc に 1wt% 臭化カリウム溶液 6.7cc を加え、さらに 1N 硝酸を 8.2cc、フタル化ゼラチン 21.8g を添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、25℃ に液温を保ち、硝酸銀 37.04g に蒸留水を加え 159cc に希釈した溶液 a1 と臭化カリウム 32.6g を蒸留水にて容量 200cc に希釈した溶液 b1 を準備し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 a1 の全量を一定流量で 1 分間かけて添加した。（溶液 b1 は、コントロールダブルジェット法にて添加）その後 3.5wt% の過酸化水素水溶液を 30cc 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 3wt% 水溶

液を 33.6cc 添加した。その後、再び溶液 a1 を蒸留水希釈して 317.5cc にした溶液 a2 と、溶液 b1 に対して最終的に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液 b1 の 2 倍の 400cc まで蒸留水希釈した溶液 b2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液 a2 を 10 分間かけて全量添加した。（溶液 b2 は、コントロールダブルジェット法で添加）その後 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの 0.5wt% メタノール溶液を 50cc 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に下げてから 1N 硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し攪拌を止め、沈降／脱塩／水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5g を加えて 1N の水酸化ナトリウムを添加して、pH 6.0、pAg 8.2 に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正内容】

【0188】

【表 4】

表 4 (保護層第 1 層、第 2 層ともゼラチンの系)

試料No.	有機酸銀 の形状	アルカリイオン (添加量:mmol/m ²)	塗布面積 品 保存性	銀色 調差
41 (比較例)	針状	—	0.47	大
42 (比較例)	針状	Na ⁺ (0.12)	0.45	大
43 (比較例)	針状	Na ⁺ (0.82)	0.32	大
44 (比較例)	針状	Na ⁺ (1.64)	0.42	大
45 (比較例)	針状	Na ⁺ (5.22)	0.52	大
46 (比較例)	りん片状	—	0.14	大
47 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (0.12)	0.08	中
48 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (0.82)	0.05	小
49 (本発明)	りん片状	Na ⁺ (1.64)	0.09	小
50 (比較例)	りん片状	Na ⁺ (5.22)	0.18	小